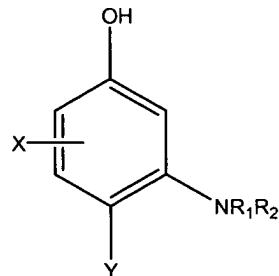


DE 24 47 017

1. A hair coloring agent comprised of a colorant wherein coloring is based on oxidation and optionally for hair coloring agent an effective of an amount of tetrahydropyrimidine as a developing agent (as described in DE 23 59 399)

characterized by the presence of an m-aminophenol derivative of the general formula



wherein

X and/or Y is hydrogen, halogen, hydroxyl, amino, alkyl, alkoxy, alkylamino or dialkylamino with 1-4 carbon atoms in the carbon chain;

R₁ is hydrogen; an alkyl with 1-10 carbon atoms; phenyl; benzyl; oxanyl ester with 1-4 carbon atoms; -(CH₂)_nZ wherein n is an integer from 1-4 and Z is a hydroxyl or halogen; amino, NHR' and NR'R" wherein R' and R" are alkyl with 1-4 carbon atoms and optionally, R¹ and R² form with the nitrogen atom to which it is attached an optionally substituted 5- or 6-membered heterocyclic ring which may contain an additional nitrogen or oxygen heteroatom; and

R² is the same as R¹ except for being hydrogen.

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 2447017 C2**

⑯ Int. Cl. 4:

A61K 7/13

DE 2447017 C2

⑯ Aktenzeichen: P 24 47 017.5-43
⑯ Anmeldetag: 2. 10. 74
⑯ Offenlegungstag: 15. 4. 76
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 7. 5. 87

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Zusatz zu: P 23 59 399.9

⑯ Erfinder:

Saygin, Ferdi, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath, DE;
Rose, David, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf, DE;
Weinrich, Erwin, Dipl.-Chem. Dr., 5657 Haan, DE

⑯ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene Druckschriften nach § 44 PatG:

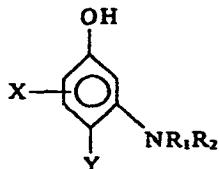
Mh. 90, 1959, S. 623 f;

⑯ Haarfärbemittel

DE 2447017 C2

Patentansprüche

1. Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen s wie gegebenenfalls für Haarfärbemittel bekannten Zusätzen mit einem Gehalt an Tetraaminopyrimidin → — Hauptpatent — → als Entwicklersubstanzen nach Patent 23 59 399, gekennzeichnet durch einen Gehalt an m-Aminophenolderivaten der allgemeinen Formel



in der

X und/oder Y Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, einen Alkyl-, Alkoxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminorest mit 1—4 Kohlenstoffatomen in der C-Kette
 R, Wasserstoff, einen Alkyraest mit 1—10 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Benzylrest, einen Oxaiyesterrest mit 1—4 C-Atomen, den Rest $(CH_2)_nZ$, in dem n die Zahlen 1—4 und Z eine Hydroxylgruppe oder ein Halogenatom, eine Aminogruppe, die Gruppen NHR' und $NR'R''$, in denen R' und R'' Alkyreste mit 1—4 Kohlenstoffatomen sein können, darstellt, ferner R_1 und R_2 unter Einfluß des Stickstoffatoms einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen 5- oder 6gliedrigen Ring, der ein weiteres Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom enthalten kann, bilden und
 R_2 gleich R_1 , jedoch nicht Wasserstoff ist,

bedeuten, als Kupplerkomponenten.

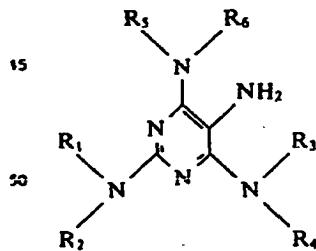
2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Gemisch der m-Aminophenolderivate als Kupplerkomponenten.

3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1—2, gekennzeichnet durch einen Gehalt weiterer üblicher Entwicklersubstanzen, weiterer üblicher Kupplersubstanzen, sowie gegebenenfalls üblicher direktziehender Farbstoffe.

4. Haarfärbemittel nach Anspruch 1—3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Entwickler-Kuppler-Kombinationen aus Tetraaminopyrimidin und m-Aminophenolderivaten von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 1—3 Gewichtsprozent.

Beschreibung

40 Gegenstand des Hauptpatents 23 59 399 sind Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen mit einem Gehalt an Tetraaminopyrimidin der allgemeinen Formel



55 in der R_1 — R_6 Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1—4 Kohlenstoffatomen,

den Rest $-(CH_2)_n-X$, in dem n = 1—4 und X eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine $-NH_2$ -, $-NHR'$ - und $-NR'R''$ -Gruppe sind, wobei R' und R'' Alkyreste mit 1—4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder mit dem Stickstoffatom zu einem heterocyclischen Ring, der ein weiteres Stickstoffatom oder Sauerstoffatom enthalten kann, geschlossen sind, einen gegebenenfalls substituierten Arylrest, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen 5- oder 6gliedrigen Ring mit einem oder zwei Stickstoffatomen oder einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom darstellen, wobei das Tetraaminopyrimidin auch als anorganisches oder organisches Salz vorliegen kann, als Entwicklersubstanzen und den in Oxidationshaarfarben üblichen Kupplersubstanzen.

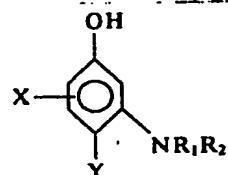
65 Die erfindungsgemäß als Entwicklerkomponenten zu verwendenden Tetraaminopyrimidine können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie z. B. als Chloride, Sulfate, Phosphate, Acetate, Propionate, Lactate, Citrate eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Entwicklerkomponenten sind z. B. 2,4,5,6-Tetraamino-, 4,5-Diamino-2,6-bismethylamino-, 2,5-Diamino-4,6-bismethylamino-, 4,5-Diamino-6-butylamino-2-dimethylamino-, 2,5-Diamino-4-diäthylamino-6-methylamino-, 4,5-Diamino-6-diäthylamino-2-dimethylamino-, 4,5-Diamino-2-diäthylamino-6-methylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-äthylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-isopropylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-methylamino-, 4,5-Diamino-6-dimethylamino-2-methylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-propylamino-, 2,4,5-Triamino-6-dimethylamino-4,5,6-Triamino-2-dimethylamino-, 2,4,5-Triamino-6-methylamino-, 4,5,6-Triamino-2-methylamino-, 4,5-Diamino-2-dimethylamino-6-piperidino-, 4,5-Diamino-6-methylamino-2-piperidino-, 2,4,5-Triamino-6-piperidino-, 2,4,5-Triamino-6-anilino-, 2,4,5-Triamino-6-benzylamino-, 2,4,5-Triamino-6-benzylidenamino-, 4,5,6-Triamino-2-piperidino-, 2,4,5-Triamino-5-amino-, 2,4,5-Triamino-6-di-n-propylamino-, 2,4,5-Triamino-6-morpholino-, 2,5,6-Triamino-4-dimethylamino-, 4,5,6-Triamino-2-morpholino-, 2,4,5-Triamino-6- β -hydroxyäthylamino-, 4,5,6-Triamino-2- β -amino-äthylamino-, 2,5,6-Triamino-4- β -methylamino-äthylamino-, 2,5-Diamino-4,6-bis- γ -diäthylamino-propylamino-, 4,5-Diamino-2-methylamino-6- β -hydroxy-äthylamino-, 5-Amino-2,4,6-triäthylamino-, 2,4-Bis- β -hydroxyäthylamino-6-anilino-5-amino-pyrimidin zu nennen.

Bei ihrem Einsatz als Entwicklerkomponenten liefern die Tetraaminopyrimidine mit den im allgemeinen für die Oxidationshaarfärbung verwendeten Kupplersubstanzen, die unterschiedlichsten, sehr intensiven Farbtöne. Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Tetraaminopyrimidine durch sehr gute Echtheitseigenschaften der damit erzielten Färbungen, durch eine gute Löslichkeit im Wasser, eine gute Lagerstabilität und toxikologische, sowie dermatologische Unbedenklichkeit aus.

Zur Erzielung möglichst kräftiger und den natürlichen Haarfärbnuancen weitgehend entsprechender Farbtöne ist jedoch ein vollwertiger Blaufarbstoff als Nuancierkomponente von besonderer Wichtigkeit. Die Erstellung eines solchen Blaufarbstoffs bereitet auch bei dem Einsatz der ansonsten sehr zufriedenstellenden Tetraaminopyrimidine als Entwicklersubstanzen Schwierigkeiten, die auf der mangelnden Eignung der üblichen Kupplerkomponenten beruhen. Es bestand daher die Aufgabe, Kupplerkomponenten aufzufinden, die in Kombination mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Tetraaminopyrimidinen als Entwicklersubstanzen Blaufarbstoffe liefern, die allen Anforderungen hinsichtlich Echtheit, Stabilität, toxikologischer und dermatologischer Unbedenklichkeit gerecht werden und darüber hinaus zu kräftigen und natürlichen Haarfärbnuancen führen.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß in Kombination mit den als Entwicklersubstanzen eingesetzten Tetraaminopyrimidinen als Kupplerkomponenten m-Aminophenole der allgemeinen Formel



in der

X und/oder Y Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, einen Alkyl-, Alkoxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminorest mit 1—4 Kohlenstoffatomen in der C-Kette,

R₁ Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1—10 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest, einen Benzylrest, einen Oxalylesterrest mit 1—4 C-Atomen, den Rest (CH₂)_n-Z, in dem n die Zahlen 1—4 und Z eine Hydroxygruppe oder ein Halogenatom, eine Aminogruppe, die Gruppen NHR' und NR'R'', in denen R' und R'' Alkylreste mit 1—4 Kohlenstoffatomen sein können, darstellt, ferner R₁ und R₂ unter Einschluß des Stickstoffatoms einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen 5- oder 6gliedrigen Ring, der ein weiteres Stickstoffatom oder ein Sauerstoffatom enthalten kann, bilden und R₂ gleich R₁, jedoch nicht Wasserstoff,

bedeuten, verwendet werden.

Die als Blaukopplerkomponente zu verwendenden m-Aminophenolderivate können entweder als solche oder in Form ihrer Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel als Chlorid, Sulfat, Phosphat, Acetat, Propionat, Lactat, Citrat, eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß zu verwendende Blaukopplerkomponenten sind zum Beispiel 3-Dimethylaminophenol, 3-Diäthylaminophenol, 3-Dioctylaminophenol, 3-Methyläthylaminophenol, 3-Äthylpropylaminophenol, 3-Phenyläthylaminophenol, 3-Phenoxyoctylaminophenol, 3-Benzylaminophenol, 3-Äthylbenzylaminophenol, 3-Anilino-phenol, 3-Methylaminophenol, 3-Äthylaminophenol, 3-Octylaminophenol, 3-(β -Hydroxyäthylamino)-phenol, 3-(N-Methyl-N- β -hydroxyäthylaminophenol, 3-((2-Diäthylamino-äthyl)amino)phenol, 3-N-(3-Diäthylamino-äthyl)-N-methylaminophenol, 3-Pyrrolidinophenol, 3-Morpholinophenol, 3-Piperidinophenol, 2-Methyl-5-äthylaminophenol, 2-Methyl-5-diäthylaminophenol, 4-Methoxy-3-äthylaminophenol, 4-Methoxy-3-diäthylaminophenol, 2-Chlor-5-dimethylaminophenol, 3,5-Dihydroxy-N,N-dimethylanilin, 2-Amino-5-diäthylaminophenol, 3-Diäthylamino-5-hydroxy-6-chlortoluol, 3-Anilino-5-hydroxy-6-chlortoluol, 3-Piperidino-5-methyl-phenol, 3-Pyrrolidino-4-chlorphenol zu nennen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß als Blaukopplerkomponente einzusetzenden m-Aminophenolderivate ist aus der Veröffentlichung von F. Effenberger, G. Prosser, E. Auer und P. Fischer in Chem. Ber. 103 (1970) S. 1456—62 sowie der britischen Patentschrift 9 74 343 bereits literaturbekannt. Für einige bisher noch nicht aufgeführte Derivate wird die Herstellung gesondert beschrieben.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa mola-

ren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der m-lare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß der Unterschuß zum Einsatz gelangt.

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Entwicklerkomponente und die Kupplersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Entwicklerkomponente Gemische der erfahrungsgemäß zu verwendenden Tetraaminopyrimidine als auch die Kupplersubstanz Gemische der vorstehend genannten m-Aminophenolderivate darstellen.

Darüber hinaus können die erfahrungsgemäß Haarfärbemittel andere bekannte und übliche Entwicklerkomponenten, sowie auch gegebenenfalls übliche direktziehende Farbstoffe im Gemisch enthalten, falls dies zur Erzielung gewisser Farbnuancen erforderlich ist.

Die oxidative Kupplung, d. h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat, sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxydisulfat in Betracht.

Als Entwicklerkomponente besitzen dabei die erfahrungsgemäß Tetraaminopyrimidine den Vorteil, daß sie bereits bei oxidativer Kupplung durch Luftsauerstoff voll befriedigende Färbeergebnisse liefern und somit eine Haarschädigung durch das sonst für die oxidative Kupplung eingesetzte Oxidationsmittel vermieden werden kann. Wird jedoch gleichzeitig neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht, so ist die Mitverwendung von Oxidationsmitteln erforderlich.

Die erfahrungsgemäß Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen, wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1-3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z. B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ, wie Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel, wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfümöl und Haarpflegemittel, wie Pantothensäure und Cholesterin zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z. B. Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5-30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1-25 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Anwendung der erfahrungsgemäß Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8-10 erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die erfahrungsgemäß als Kupplerkomponenten einzusetzenden m-Aminophenolderivate liefern in Kombination mit den Tetraaminopyrimidin-Entwicklern sehr intensive violette bis blaue Farbnuancen, wie sie mit diesen Entwicklern und üblichen Kupplern nicht erzielbar waren und stellen somit eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemöglichkeiten dar. Die erhaltenen Blaufarbstoffe zeichnen sich ferner durch eine besonders gute Lichtechtheit aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

Zunächst wird die Herstellung einiger in den erfahrungsgemäß Haarfärbemitteln zu verwendenden m-Aminophenolderivate beschrieben, die bisher nicht literaturbekannt waren.

1. 4-Methoxy-3-diäthylaminophenol

Zu einer Lösung von 10,5 g 4-Methoxy-3-aminophenol in 50 ml Äthanol wurden 8,3 g Äthylbromid zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 800 ml Wasser verdünnt und durch Zugabe von Natriumcarbonat die Lösung leicht alkalisch gestellt. Die Lösung wurde wiederholt mit Äther extrahiert und die vereinigten Extrakte über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde nach Abfiltrieren der Rückstand eingeeignet und der verbleibende Rückstand in 50 ml Äthanol aufgenommen und nach Zugabe von 8,7 g Äthylbromid wie bereits oben beschrieben erneut alkaliert und aufgearbeitet. Diesmal wurde der Ätherextrakt nach dem Trocknen nur bis auf ein Volumen von ca. 300 ml eingeeignet und in diese Lösung nunmehr trockenes HCl-Gas unter Eiskühlung eingeleitet. Der Niederschlag wurde abgesaugt, der Rückstand getrocknet und in Äthanol gelöst mit Aktivkohle behandelt. Durch Zugabe von Äther zur äthanolischen Lösung wurde das saubere Produkt ausgefällt.

65 Schmpkt.: 197-198°C
Analyse:

ber.: C 57,1 H 7,3 N 6,03 Cl 15,3

24 47 017

gef.: C 56,3 H 7,8 N 5,4 Cl 14,6

Massenspektrum: 195 (ber. 195).

2. 2-Methyl-5-äthylaminophenol

Eine Lösung von 50 g 5-Amino-2-methylphenol in 250 ml Äthanol wurde nach Zugabe von 88,6 g Äthylbromid 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde die Lösung mit 1,2 l Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gestellt und anschließend wiederholt mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Schmpkt.: 128—129°C

Analyse:

ber.: C 71,5 H 8,6 N 9,3
gef.: C 70,79 H 8,51 N 9,5

Massenspektrum: 151 (ber. 151).

3. 2-Methyl-5-diäthylaminophenol

5 g 2-Methyl-5-äthylaminophenol wurden in 50 ml Äthanol gelöst und wie unter 1. beschrieben mit 5,2 Äthylbromid alkyliert und anschließend aufgearbeitet.

Schmpkt.: 192°C

Analyse:

ber.: C 61,3 H 8,4 N 6,5 Cl 16,5
gef.: C 62,9 H 8,8 N 6,8 Cl 15,9

Massenspektrum: 179 (ber. 179).

Die erfundungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in einer Emulsion aus

10 Gew.-Teilen Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂—C₁₈

10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz) Kettenlänge C₁₂—C₁₈

75 Gew.-Teilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Tetraaminopyrimidine und m-Aminophenolderivate eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde entweder mit Luftsauerstoff oder mit 1%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei zu 100 Gewichtsteilen der Emulsion 10 Gewichtsteile Wasserstoffperoxidlösung gegeben wurden. Die jeweilige Färbecreme mit oder ohne zusätzlichem Oxidationsmittel wurde auf zu 90% ergrautes, nicht besonders vorbehandeltes Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten belassen. Nach Beendigung des Färbevorganges wurde das Haar mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die dabei erhaltenen Färbungen sind nachstehender Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Bei- spiel	a) Entwickler	b) Kuppler	Erhaltener Farnton bei Luftoxidation	mit 1%iger H ₂ O ₂ -Lösung
1	2-Dimethylamino-4,5,6-tri- aminopyrimidin	3-Diäthylaminophenol	schwarzblau	schwarzblau
2	desgl.	3- β -Hydroxyäthylaminophenol	schwarzblau	schwarzblau
3	desgl.	3((2-(Diäthylamino)-äthyl)- amino)phenol	schwarzblau	schwarzblau
4	desgl.	3-Morpholinophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
5	desgl.	3-Äthylpropylaminophenol	schwarzblau	schwarzblau
6	desgl.	3-Butylaminophenol	schwarzblau	schwarzblau
7	desgl.	3-Äthylaminophenol	schwarzblau	schwarzblau
8	desgl.	3-Octylaminophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
9	desgl.	3-Pyrrolidinophenol	schwarzblau	schwarzblau
10	desgl.	3-Piperidinophenol	dunkelblau	dunkelblau
11	desgl.	3-Dimethylaminophenol	dunkelblau	dunkelblau
12	desgl.	2-Methyl-5-äthylaminophenol	blaugrau	blaugrau
13	desgl.	2-Chlor-5-dimethylaminophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
14	desgl.	3-Hydroxydiphenylamin	dunkelblau	dunkelblau
15	desgl.	3-Methylencyanamidophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
16	desgl.	2-Bromo-5-methylencyanamido- phenol	schwarzblau	schwarzblau
17	desgl.	3-Thioureidophenol	braungrau	mattviolett
18	desgl.	4-Methoxy-3-diäthylaminophenol	dunkelblau	dunkelblau
19	desgl.	2-Methyl-5-diäthylaminophenol	dunkelblau	dunkelblau
20	2-Morpholino-4,5,6-triamino- pyrimidin	m-Dimethylaminophenol	dunkelblau	dunkelblau
21	desgl.	3-Hydroxydiphenylamin	dunkelblau	dunkelblau
22	desgl.	3-Octylaminophenol	dunkelviolett	violettblau
23	2-Piperidino-4,5,6-triamino- pyrimidin	m-Dimethylaminophenol	dunkelblau	dunkelblau
24	desgl.	m-Octylaminophenol	blauviolett	blauviolett
25	desgl.	3-Hydroxydiphenylamin	dunkelblau	dunkelblau
26	2-Methylamino-4,5,6-triamino- pyrimidin	3-Hydroxydiphenylamin	violettblau	blauviolett
27	desgl.	3-Octylaminophenol	tiefviolett	tiefviolett
28	desgl.	m-Dimethylaminophenol	tiefviolett	violettblau
29	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	m-Dimethylaminophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
30	desgl.	m-Diäthylaminophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
31	desgl.	m-Äthylaminophenol	indigoblau	indigoblau
32	desgl.	m-Äthylpropylaminophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
33	desgl.	m- β -Hydroxyäthylaminophenol	dunkelviolett	dunkelviolett
34	desgl.	m-Piperidinophenol	hellviolett	hellviolett
35	desgl.	m-Pyrrolidinophenol	violett	violett
36	desgl.	3-Hydroxydiphenylamin	indigoblau	indigoblau